

Комплексные (координационные) соединения (А.Вернер, 1893г) образуются при координации ионов или молекул атомом (ионом) хим. элемента. Включают центральный атом (ион) (комплексобразователь) и лиганды, образующие внутреннюю координационную сферу. Ионы, не вошедшие во внутреннюю координационную сферу, составляют внешнюю координационную сферу.

Комплексообразователи - переходные металлы (d-элементы) и их ионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  Cr, Mn.

Лиганды - молекулы с неподеленной парой электронов ( $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{NH}_3$ , NO), и анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ )

Координационное число - число мест во внутренней сфере комплекса, занятое лигандами. Характерные КЧ - 2,4,6,8 (обычно в 2 раза выше степени окисления комплексобразователя).

Дентатность лиганда - число мест, занимаемое лигандом.

Монодентатные -  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{CN}^-$

Бидентатные -  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов, составляющих его ионов.

# Классификация комплексов

| название                           | лиганд                | примеры  |
|------------------------------------|-----------------------|--|
| Аквакомплексы                      | $\text{H}_2\text{O}$  | $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,<br>$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ |
| Аммиакаты                          | $\text{NH}_3$         | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,<br>$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$               |
| Гидроксокомплексы                  | $\text{OH}^-$         | $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$                               |
| Ацидокомплексы                     | анионы                | $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$                           |
| Циклические или хелатные комплексы | полидентатные лиганды |                        |
| Катионные                          |                       | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$                          |
| Анионные                           |                       | $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  |
| Смешанные                          |                       | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot [\text{Re}(\text{CN})_8]_3$  |
| Нейтральные                        |                       | $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , $\text{Fe}(\text{CO})_5$  |

## Номенклатура комплексных соединений

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  - пентакарбонилжелезо

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  - хлорид диамминсеребра (I)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  - катион диамминсеребра (I)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  - хлорид

дихлоротетраамминплатины (IV)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - гексацианоферрат (II) калия

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$  - тетрахлороаурат (III) водорода

$[\text{PtCl}_4]^{2-}$  - тетрахлороплатинат (II) -ион

# Природа химической связи в комплексных соединениях

Координационная (донорно-акцепторная) связь возникает за счет неподеленной электронной пары лиганда (донор) и свободной орбитали центрального атома (акцептор).

|  | 3d |    |    |    |    | 4s | 4p |    |    |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Zn   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |    |
| Zn <sup>2+</sup>                                   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |    |    |
| [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |

sp<sup>3</sup> - гибридизация  
тетраэдр

|  | 5d |    |    |    |    | 6s | 4p |    |  |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| Pt   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑  | ↑  |    |    |  |
| Pt <sup>2+</sup>                                   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |    |    |  |
| [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |  |

dsp<sup>2</sup> - гибридизация  
плоский квадрат

|  | 5d |    |    |    |    | 6s | 4p |    |    |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Pt   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑  | ↑  |    |    |    |
| Pt <sup>4+</sup>                                   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |    |    |    |    |
| [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup> | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |

d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> - гибридизация  
октаэдр

|   | 4d |    |    |    |    | 5s | 5p |  |  |
|---|----|----|----|----|----|----|----|--|--|
| Ag  | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑  |    |  |  |
| Ag <sup>+</sup>                                   | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |  |  |
| [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |  |  |

sp - гибридизация  
линия

|    | 3d |    |    |   |   | 4s | 4p |  |  |
|----|----|----|----|---|---|----|----|--|--|
| Cr | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ | ↑ | ↑  |    |  |  |
| Fe | ↑↓ | ↑  | ↑  | ↑ | ↑ | ↑↓ |    |  |  |
| Ni | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑↓ |    |  |  |

|     | 3d |    |    |    |    | 4s | 4p |  |  |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|
| Cr* | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |    |    |  |  |
| Fe* | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |    |  |  |
| Ni* | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |    |    |  |  |

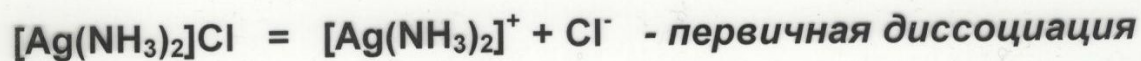
Cr(CO)<sub>6</sub> - октаэдр, d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> - гибридизация,  
 Fe(CO)<sub>5</sub> - тригональная бипирамида, dsp<sup>3</sup> - гибридизация,  
 Ni(CO)<sub>4</sub> - тетраэдр, sp<sup>3</sup> - гибридизация.



## Устойчивость комплексных соединений в растворах.

В р-рах ионные комплексы диссоциируют *ступенчато*.  
Первичная диссоциация с отщеплением внешнесферных ионов протекает практически нацело.

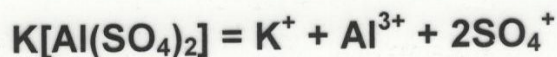
Вторичная диссоциация с распадом внутренней сферы протекает обратимо.



Константа нестойкости комплекса - константа равновесия вторичной диссоциации

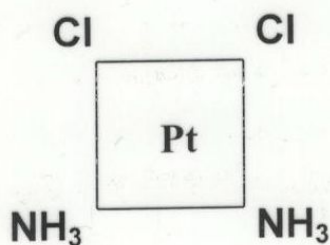
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

*Двойные соли* (комплексы с неустойчивой внутренней сферой) диссоциируют практически нацело:



## Изомерия комплексных соединений.

Цис-изомер



транс-изомер

